

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search  
Report of EP04 30 4348 5  
Your Ref.: 04-072EP

PUBLICATION NUMBER : 08120016  
PUBLICATION DATE : 14-05-96

APPLICATION DATE : 20-10-94  
APPLICATION NUMBER : 06282765

APPLICANT : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE;

INVENTOR : KAWAGUCHI YOJI;

INT.CL. : C08F 2/44 C08F 2/32 C08F220/06 C08F220/06

TITLE : PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORBING RESIN

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a highly water-absorbing resin which suffers little from the deposition of polymer scales on the inside wall and impeller of a reactor during its production, is suppressed in the formation of fine particles, has an easily handleable suitable mean particle diameter (of about 200-350 $\mu$ m) and a sharp particle diameter distribution, and is further improved in heat and light stability.

CONSTITUTION: An aqueous solution of a water-soluble unsaturated monomer comprising a partially neutralized salt of (meth)acrylic acid is subjected to a reversed-phase suspension polymerization reaction in the presence of a free- radical polymerization initiator and in the presence or absence of a crosslinking agent in a hydrocarbon solvent. The polymerization reaction should be performed in the presence of a  $\beta$ -1,3-glucan and a water-soluble phosphoric acid compound.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-120016

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup> C 0 8 F	識別記号 2/44 2/32 220/06	序内整理番号 MCS MCE MLN MLP	F I 8619-4 J 8619-4 J	技術表示箇所
-------------------------------------	--------------------------------	------------------------------------	-----------------------------	--------

審査請求 未請求 総請求項の数7 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平6-282765	(71)出願人 000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区野崎町9番6号
(22)出願日 平成6年(1994)10月20日	(72)発明者 松村 明 大阪府吹田市櫻ヶ丘山21番 D-215
	(72)発明者 川口 洋二 岐阜県大垣市西崎町3丁目72番地 2A-201
	(74)代理人 弁理士 大石 征郎

## (54)【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造法

## (57)【要約】

【目的】 (メタ)アクリル酸部分中和塩からなる水溶性不飽和モノマーの水溶液を炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させて高吸水性樹脂を得るに際し、重合に際して反応器や攪拌翼へのスケーリングを起こしがたく、また微粒子の生成が抑制され、取り扱いやすい濃度の平均粒径(200~350μm程度)を有すると共に、シャープな粒度分布を有し、さらには熱や光に対する安定性が一段と改善された高吸水性樹脂を製造する方法を提供することを目的とする。

【構成】 (メタ)アクリル酸の部分中和塩からなる水溶性不飽和モノマーの水溶液を架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させる。このとき逆相懸濁重合を、 $\beta$ -1, 3-グルカン類および水溶性リン酸系化合物の共存下に行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーの水溶液を架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させることにより高吸水性樹脂を製造するにあたり、上記逆相懸濁重合を、 $\beta$ -1, 3-グルカン類および水溶性リン酸系化合物の共存下に行なうことを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【請求項2】 $\beta$ -1, 3-グルカン類が、 $\beta$ -1, 3-グルコシド結合からなるグルコースの $\beta$ -1, 6結合したグルコースの分岐を持つ分岐型 $\beta$ -1, 3-グルカンであって、その $\beta$ -1, 6結合したグルコースの一部に含イオウ置換基を有するものである請求項1記載の製造法。

【請求項3】含イオウ置換基がスルホ酢酸基である請求項2記載の製造法。

【請求項4】 $\beta$ -1, 3-グルカン類の共存量が、水溶性不飽和モノマーに対して0.001~5重量%である請求項1記載の製造法。

【請求項5】水溶性リン酸系化合物が、縮合リン酸またはその塩である請求項1記載の製造法。

【請求項6】水溶性リン酸系化合物の共存量が、水溶性不飽和モノマーに対して0.01~10重量%である請求項1記載の製造法。

【請求項7】逆相懸濁重合を、水溶性不飽和モノマーに対して5重量%以下のHLB 10以下の油溶性界面活性剤の共存下に行なうことを特徴とする請求項1記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【00001】

【産業上の利用分野】本発明は、繊維の生成が抑制され、取り扱いやすい適度の平均粒径を有し、シャープな粒度分布を有し、さらには含水状態における熱および光に対する安定性が改善された高吸水性樹脂を製造する方法に関するものである。

## 【00002】

【従来の技術】多量の水を吸収する性質を有する高吸水性樹脂は、生理用品や衛生用品において体液を吸収しつ漏出を防止する体液吸収剤として有用であり、そのほか、土壤の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、汚泥凝固剤、乾燥剤、調湿剤などの用途にも使用されている。

【00003】高吸水性樹脂としては、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の部分加水分解物、ポリアクリル酸部分中和塩、ポリエチレンオキサイド系、ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系、またはこれらの架橋体など種々のものが知られているが、これらの中では、品質・性能の観点から、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩を炭化水素溶媒中で逆相

懸濁重合して得たポリアクリル酸部分中和塩が特に有用である。

【00004】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合するに際しては、その重合を分散安定剤としての界面活性剤の共存下に行なうのが通常である。この目的の界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロッコポリマーをはじめとする界面活性剤が用いられる。

【00005】上記逆相懸濁重合に際しては、上に例示したような界面活性剤と共にまたはそれに代えて、水溶性高分子を共存させることもある。水溶性高分子共存の目的は、保護コロイド、増粘またはグラフト化にあり、これにより懸濁安定性の向上や粒径の調節などの作用効果が得られることが期待される。

【00006】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合するに際し、水溶性高分子を共存させることにつき示すある出願ととしては、たとえば次のようないがある。

【00007】特開平2-153907号公報には、HLB値が1~8の範囲にあるソルビタン脂肪酸エステルと、HLB値が1~6の範囲にあるショ糖脂肪酸エステルとの混合界面活性剤を共存させることにつき開示があり、その比較例6には、ソルビタンモノステアレートおよびショ糖脂肪酸エステルと共にヒドロキシエチセルロースを共存させた例があげられている。

【00008】特開平2-196802号公報には、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルおよび/またはポリグリセリン脂肪酸エステルを用いること、また水溶性エチレン不飽和单量体水溶液の粘度調整のために、ヒドロキシエチセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸(部分)中和型樹脂、デキストリン、アルギン酸カルリウムなどの増粘剤を用いることができる事が記載されており、その実施例には、モノマー水溶液中にヒドロキシエチセルロースやポリアクリル酸ナトリウムを存在させた例があげられている。

【00009】特開平3-195713号公報には、(メタ)アクリル酸とその塩を主成分とするアクリル酸系モノマーを、水溶性ラジカル重合開始剤およびヒドロキシエチセルロースの存在下に、分散剤としてのHLB 3~6のソルビタン脂肪酸エステルを使用して油中水滴型逆相懸濁重合法によって重合することが示されている。

【00010】特開昭56-76419号公報には、ヒドロキシエチセルロースを含有したアクリル酸アルカリ

金属塩水溶液を、HLB 3~6のソルビタン脂肪酸エステルの存在下に分散させ、架橋剤の不存在下に重合させる水溶性ポリマーの製造法が示されている。

【0011】特開昭60-36534号公報には、逆相懸濁重合を行うときの保護コロイドとして、ソルビタン脂肪酸エステル、セルロースエーテル（エチルセルロース、ベンジルセルロース等）、セルロースエスエール（セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート等）、高分子分散剤（マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ポリエチレン、マレイン化α-オレフィン等）を用いることができるが示されている。

【0012】特開昭63-118308号公報には、アクリル酸部分中和塩などのモノマー成分と共に、デンプン、セルロースまたはその誘導体、ポリビニルアルコールなどを共存させてグラフト重合を行ってよいとの記載がある。

【0013】特開昭60-186506号公報には、ポリ（メタ）アクリル酸塩の水溶液を炭化水素またはハロゲン化芳香族炭化水素中で懸濁重合するに際し、保護コロイドとして油溶性のセルロースエステルまたはセルロースエーテルを使用することができる。

【0014】特開平4-120111号公報および特開平4-120112号公報には、水溶性单量体と多糖類（デンプン類、セルロース類）および/または架橋剤を重合することにつき開示があるが、逆相懸濁重合に関する実施例1（両公報共）を含め、多糖類を用いた実施例はあげられていない。

【0015】高吸水性樹脂の粉末は、水や液体を吸収したときにマクロ現象を起こす。しかも水や液体を吸収して膨潤したときのゲル強度が大きいことが要求されるが、そのほか、水や液体を吸収した状態での熱や光に対する安定性が良好であることが要求されることが多い。というのは、高吸水性樹脂の粉末を紙おむつに用いた場合には、一旦液体を吸収して膨潤したゲルが体温により一夜たつと可溶化して横漏れ現象を生じ、また高吸水性樹脂の粉末を土壤の保水剤として土壌に混合した場合には、日光の照射により短時間のうちに可溶化して流出してしまう傾向があるからである。

【0016】そこで、熱や光に対する安定性を改善すべく、水溶性不飽和モノマーを逆相懸濁重合することにより得た高吸水性樹脂に水溶性リソ酸系化合物を配合する方法（特開昭64-33158号公報）、水溶性不飽和モノマーの逆相懸濁重合時に水溶性リソ酸系化合物を共存させる方法（特開平5-97929号公報）が、本出願人により提案されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】高吸水性樹脂の製造においては、微粒子の生成が多かつたり粒径分布が広かつたりすると、目的粒度の収率が少なくなるため生産性が

低下する。殊に微粒子の生成が多いときは、デカンテーション、ろ過、乾燥などの諸工程が円滑に行いかなく、取り扱い時に粉塵も発生するため、作業性の点でも著しく不利となる。

【0018】高吸水性樹脂の性能の点でも、粒径分布が広いときは粉体性能のばらつきが大きくなる。また粒径が小さいときは、水や液体と接触したときにマクロ現象を生じたり、不織布など目の粗い材料と組み合わせて用いたときに粒子がその材料の目から漏れ出たりするので、実際の使用に際しトラブルを生ずることになる。

【0019】そこで、逆相懸濁重合に際して微粒子の生成が抑制され、また200~350μm程度の適度の平均粒径の粒子が得られ、しかもそのときの粒度分布がシャープであることが強く望まれる。

【0020】しかるに、特開平2-153907号公報の方法は、平均粒径を大きくすることには成功しているものの、粒度分布が比較的広く微粒子の部分もかなりの量が存在するため、目的粒度のものの取得率がそれだけ低下し、またろ過、乾燥などの工程が必ずしも円滑に行えないという問題点がある。ソルビタンモノステアレートおよびショ糖脂肪酸エステルと共にヒドロキシエチルセルロースを共存させた例にかかる比較例6で得られた粒子は、平均粒径が4.90μmと過大である上、凝集傾向があり、さらには吸水能、吸水速度、保水力が小さいという種々の欠点がある。

【0021】特開平2-196802号公報の方法は、1.50~5.50μm程度の粒径の粒子が得られるが、製造条件の許容範囲が狭く、搅拌翼や反応容器の形状、搅拌条件、満下量などのわずかの条件の違いにより塊状化する傾向があり、工業的には採用しにくいという問題点がある。加えて、この公報の方法においては、重合反応器の器壁や搅拌翼にスケーリングを生じやすいという不利があり、その原因の一つは、粘度調節に添加した増粘剤にあるものと考えられる。

【0022】特開平3-195713号公報の方法は、実施例では2.02~3.55μmの粒子が得られているとしてあるものの、粒度分布が広いため微粒子も相当割合で発生する上、得られる粒子は実際には小粒子の集合体であって1次粒子の粒径自体は小さく、たとえばこれを紙おむつに適用した場合、尿を吸収したときに細かな1次粒子に戻ってしまい、不織布などの材料の目から漏れ出してしまうという問題点がある。

【0023】特開昭60-36534号公報には得られる高吸水性樹脂の粒径につき記載がなく、特開平4-120111号公報および特開平4-120112号公報には逆相懸濁重合により得られる高吸水性樹脂の粒径につき記載がないが、いずれの場合も粒径が適度に大きいかつ粒度分布のシャープなものは得られがない。特開昭56-76419号公報においては、粒径1.0~3.00μm程度の高吸水性樹脂を得ており、微粒子の割合が多

すぎるという難点がある。特開昭60-186506号公報においては、セルロースエスチルまたはセルロースエーテルとして油溶性のものを用いてこれを炭化水素側に溶解しているため、わずかの条件の違いにより塊状化するおそれがある上、中心粒径100～350μm程度の粒子を得ているもののお粒径の小さいものの割合が多いという問題点がある。特開昭63-118308号公報においては、高吸水性樹脂を小片で得た後、これを裁断し、さらに粉碎している。

【0024】また、熱や光に対する安定性を改善すべく、水溶性不飽和モノマーを逆相懸濁重合することにより得た高吸水性樹脂に水溶性リン酸系化合物を配合する方法（特開昭64-33158号公報）、水溶性不飽和モノマーの逆相懸濁重合時に水溶性リン酸系化合物を共存させる方法（特開平5-9729号公報）は、一定程度効果は得られるものの、微粒子の生成割合が多かったり、粒径が過小または過大であったり、粒度分布が広がったりするときには、所期の安定化効果が充分には奏されないという問題点があった。

【0025】本発明は、このような背景下において、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーの水溶液を炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させて高吸水性樹脂を得るに際し、重合に際して反応器や攪拌翼へのスケーリングを起こしがたく、また微粒子の生成が抑制され、取り扱いやすい適度の平均粒径（200～350μm程度）を有すると共に、シャープな粒度分布を有し、さらには熱や光に対する安定性が一段と改善された高吸水性樹脂を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0026】  
【課題を解決するための手段】本発明の高吸水性樹脂の製造法は、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーの水溶液を架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させることにより高吸水性樹脂を製造するにあたり、上記逆相懸濁重合を、 $\beta$ ー、3-グルカン類および水溶性リン酸系化合物の共存下に行うことを持続とするものである。

【0027】以下本発明を詳細に説明する。  
【0028】本発明においては、モノマーとして、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーを用いる。このモノマーは、（メタ）アクリル酸を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、アミン類などを部分中和することにより取得できる。

【0029】（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸水溶性塩との混合比は、重量比で30:70～10:90であることが好ましい。つまり（メタ）アクリル酸の部分中和の程度は、全（メタ）アクリル酸の70～90

モル%であることが好ましい。部分中和の程度が小さすぎるときは、得られる高吸水性樹脂の吸水倍率や吸水速度が低下する上、製品粒子が融性を呈する難があり、一方部分中和の程度が大きすぎるときは、やはり吸水倍率や吸水速度が低下する上、製品粒子がアルカリ性を呈する難がある。

【0030】架橋剤は存在させても存在させなくてもよいが、少量の架橋剤を用いる方が望ましい。架橋剤を用いるときの架橋剤としては、たとえば、エチレンジリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレンジリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレンジリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレンジリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペニタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、N,N'-メチレンビス（メタ）アクリラミド、トリアリルイソシアヌアート、（ポリ）エレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペニタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどがあげられる。架橋剤の使用量は、モノマー成分に対し0.0001～0.5重量%程度することが多い。

【0031】ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、七-ブチルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、ジ-七-ブチルバーオキサイド、アセチルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ステアロイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、七-ブチルバーオキシアセテート、七-ブチルバーオキシソブチレート、七-ブチルバーオキシビレート、メチルエチルケトンバーオキサイド、シクロヘキサンバーオキサイド、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、セリウム塩などが例示され、特に水溶性であるものが好ましい。ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマー成分に対して0.01～1重量%程度とすることが多い。

【0032】炭化水素溶媒としては、シクロヘキサン、シクロヘンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、n-ヘンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロルベンゼン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が例示される。これらの中では、溶媒の沸点、融点、コスト、工業的入手の容易性などを総合考慮すると、n-ヘキサンおよびシクロヘキサンが特に重要である。

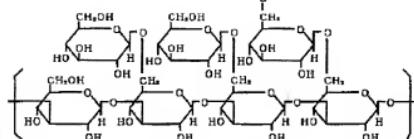
【0033】上述のように、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーの水溶液を架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させるが、このときの重合温度は50～90°C、重合

時間は0.5~5時間程度に設定するのが適当である。

【0034】そして本発明においては、上記逆相懸濁重合を $\beta-1$ 、3-グルカン類および水溶性リン酸系化合物の共存下に行う。この点が本発明のポイントである。

【0035】 $\beta-1$ 、3-グルカン類とは、 $\beta-1$ 、3-グルコシド結合からなる主鎖を有する多糖類を言い、特にそのような主鎖のグルコースは $\beta-1$ 、6結合したグルコースの分岐を持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンであることが望ましく、さらにはその $\beta-1$ 、6結合したグルコースの一部に含イオウ置換基を有するもの特に望ましい。ここで含イオウ置換基としては、スルホ酢酸基特に重要であり、そのほか、スルホン酸基、ボリスルホン酸基、システィン基、メチオニン基などもあげられる。

【0036】このような $\beta-1$ 、3-グルカン類は、典型的には、オレオパシディアルムに属する微生物を、炭素源としてショクロース、グルコース、フラクトースなどを用い、藍藻源として硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酵母エキス、ペプトンなど



【0039】逆相懸濁重合時の $\beta-1$ 、3-グルカン類の共存量は、水溶性不飽和モノマーに対して0.001~5重量%、好ましくは0.002~2重量%、なんなく0.05~1重量%に設定される。その量が余りに少ないときは、所期の目的で微粒子の生成抑制、適度の平均粒径を有する粒子の取得および粒度分布のシャープ化の目的を充分には達成できず、一方その量が余りに多いときは、 $\beta-1$ 、3-グルカン類が溶液中で均一な分散または凝集がなされないため、粒径分布が広くなるおそれがある。

【0040】なお $\beta-1$ 、3-グルカン類と共に、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミンなどの他の水溶性高分子を併用しても、特に支障とはならない。

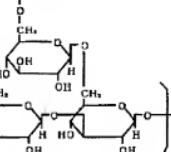
【0041】水溶性リン酸系化合物としては、トリポリリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ボリリン酸およびヘキサメタリン酸あるいはこれらの水溶性塩（ナトリウム塩等）が好適に用いられ、特に縮合リン酸またはその塩が重要である。なお非水溶性のリン酸化合物であるリン

を用い、微量因子として硫酸マグネシウム、硫酸鉄などの無機イオウ源を用い、さらに必要に応じてマグネシウムイオン、鉄イオンなどの金属イオンや、アスコルビン酸、バントテン酸などのビタミン類を添加した培地を用い、10~60°C（好ましくは25~35°C）にて1~10日間程度通気条件下に培養することにより培養液を得、その培養液から遠心分離、ろ過などの手段により菌体を分離し、得られた清浄液に溶媒や金属イオンを添加して沈殿させ、ついで乾燥、粉砕することにより取得される。

【0037】この方法で得られる $\beta-1$ 、3-グルカン類の代表的なものは、下記の化1に示したように、スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンであって、主鎖のグルコース4個当たり $\beta-1$ 、6結合したグルコースの分岐を持つ3個持つ。かつそのグルコースの分岐にスルホ酢酸基からなる置換基を全体に対し0.1~1重量%有しているものである。

#### 【0038】

##### 【化1】



酸カルシウムやリン酸バリウムなどは本発明の目的には適していない。

【0042】逆相懸濁重合時の水溶性リン酸系化合物の共存量は、水溶性不飽和モノマーに対して0.01~10重量%、好ましくは0.01~5重量%に設定することが望ましい。その量が余りに少ないときは熱および光にに対する安定性の改善効果が乏しく、一方その量が余りに多いときは吸水率が低下するようになる。

【0043】逆相懸濁重合に際しては、HLBが1.0以下（好ましくは9以下）の油溶性界面活性剤を共存させるのが通常である。そのような油溶性界面活性剤の代表例としては、ソルビタン脂肪酸エチル（ソルビタンモノアルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキステアレート、ソルビタントリステアレート等）、ショ糖脂肪酸エチル（ショ糖と、ステアリン酸、パルミチ酸、ラウリン酸、オレイン酸などの脂肪酸とのモノ、ジまたはトリエチル等）などがあげられる。この油溶性界面活性剤は炭化水素表面膜に溶解させると、油溶性界面活性剤の共存量は、水溶性不飽和モノマーに対し、5重量%以下とし、通常は0.05~3重量%、殊に0.1~2重量%とすることが多い。油溶性界面活性剤の使用は、粒径が小さくなったりあるいは塊状になったりするのを防止するのに好都合である。

【0044】重合終了後は、デカンテーション、ろ過、遠心分離等により生成粒子を分離し、ついで洗浄、乾燥を行う。これにより、微粒子の生成が抑制され、適度の粒径(200～350μm程度)を有し、かつ流動分布のシャープな高吸水性樹脂が得られる。しかもβ-1,3-グルカン類と共有させている本発明にあっては、重合時に反応器や攪拌翼にスケーリングを生じがたい。

【0045】本発明の方法により得られる高吸水性樹脂は、生理用品や衛生用品において体液や排泄物を吸収し漏出を防止する体液吸収剤として特に有用である。そのほか、土壤の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、糞尿防止剤、脱水剤、乾燥剤、調湿剤、汚泥・液状廃棄物の凝固剤、重金属吸着剤、薬剤・芳香剤の除放剤、バッファ剤などの用途にも使用できる。

#### 【0046】

【作用】本発明においては、水溶性不飽和モノマーの水溶液の逆相懸濁重合をβ-1,3-グルカン類および水溶性リソ酸系化合物(さらにはこれらと水溶性界面活性剤)の共存下に行なうように工夫したため、重合に際して反応器や攪拌翼上のスケーリングを起こしにくく、また微粒子の生成が抑制され、取り扱いやすい適度の平均粒径(200～350μm程度)を有すると共に、シャープな粒度分布を有し、さらには熱や光に対する安定性が一段と改善された高吸水性樹脂を、工業的に安定して製造することができる。これは、高粘度の(メタ)アクリル酸部と中和剤の系にあっては、通常の水溶性高分子では増粘効果が発揮されるのに対し、β-1,3-グルカン類の存在する系にあっては高粘度が維持されることが一つの理由になっているものと思われる。

#### 【0047】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「%」とあるのは重量%である。なお平均粒径は、標準篩を用いて篩分けを行ったときに50%が通過するときの筛目に基いて定めた粒径である。

#### 【0048】実施例1

〈β-1,3-グルカン類の生産〉オレオバシディウム属に属する微生物であるオレオバシディウムsp.K-1(FERB P-12989)を、ツバッパ培地(シクロース3%、硝酸ナトリウム0.2%、リソ酸カリウム0.1%、塗化カリウム0.05%、硫酸マグネシウム・7水和物0.05%、硫酸銅・7水和物0.001%)で、27°C、4.8時間振とう培養したものを種菌とし、ジャーファーメンターにより温度27°C、攪拌数300 rpm、通気量50リットル/minの条件下で96時間培養した。

【0049】ついて培養終了液からろ過により菌体を分離除去し、得られたろ液に激しく攪拌しながら1.2倍体積量のイソプロパノールを徐々に添加した。析出してきた多糖類結晶を回収し、アートン槽において浸漬、洗浄、脱水した後、70°Cで乾燥した。このような纖維をフェザーシューテ粉碎して粉末化し、多糖類を得た。

【0050】この多糖類を常法により分析したところ(科学と工業、64(3), 131-135(1990)、Agricultural & Biological Chemistry, 47(6), 1167-1172(1983)を参照)、この多糖類は先に述べた化1の構造を有するもの、すなわち、スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型β-1,3-グルカンであることが確認できた。1分子中のグルコース単位の総数は約1500、全体に占めるイオウ含有量は0.05%であった。

【0051】〈逆相懸濁重合〉次に、下記に詳述する逆相懸濁重合法により、ポリアクリル酸部集中と塗系高吸水性樹脂を製造した。

【0052】攪拌機、還流冷却器および空素ガス導入管を付けた2リットルのセラブルラプラスコAに、シクロヘキサン800g、ソルビタンモノステアレート0.8gおよびシ糖脂質エステル(第一工業製薬株式会社製の「DKエステルF-70」)0.8gを仕込み、空素バーリングを3分間行って、溶存空気およびプラスコ内の空気を追い出した。

【0053】別のセラブルラプラスコBに8.0%アクリル酸水溶液260gを仕込んだ後、2.8%水酸化ナトリウム水溶液310gを冷却下に徐々に滴下して中和した。ついで、0.5%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液8gと、上記で得たスルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型β-1,3-グルカン0.3g(モノマーに対してはほぼ1.1%)と、水溶性リソ酸系化合物の一例としてのトリポリリソ酸ソーグ0.75g(モノマーに対してはほぼ0.25%)とを添加し、溶解した。溶解後、1.0%過硫酸アンモニウム水溶液4gを加え、攪拌しながら空素バーリングを行い、溶存空気を追い出した。

【0054】プラスコAを73°Cに昇温した後、プラスコB内の溶液を1.5時間かけて滴下した。重合時の回転数は350 rpmに設定した。その後、ジャケットの温水を95°Cに保ち、シクロヘキサンと水とを共沸させ、水230mlを追い出した(水の脱水率は70%)。その後、デカンテーションして、生成粒子を温度15°Cで3時間乾燥し、目的とする高吸水性樹脂粒子を得た。なお重合に供したプラスコ器皿および攪拌翼には、ほとんどスケーリングが認められなかった。

【0055】この粒子の平均粒径は307μm、1.05μm以下の微粒子の割合は3.6%、吸水能は、純水が89.0g/g、0.9%食塩水が71g/gであった。

【0056】この粒子を成人尿で40倍に膨潤させてゲルとした後、そのゲルを50°Cの温度条件下に10時間放置してから、瓶底電機株式会社製のネオカーデーメーターを用いて8mm径の座圧軸がゲルに侵入するときの表面抵抗値を測定してゲル抵抗を評価したところ、加熱前の表面抵抗値は3.6×10<sup>1</sup> dyne/cm<sup>2</sup>、加熱後の表面抵抗値は9.2×10<sup>0</sup> dyne/cm<sup>2</sup>であり、抵抗値の低下率が小さかった。

【0057】またこの粒子をイオン交換水にて50倍に

膨潤させてゲルとした後、その50倍膨潤ゲルの太陽光線8時間照射下における粘度変化をE型粘度計を用いて測定したところ、照射前の粘度は  $8.0 \times 10^4$  cps、照射後の粘度は  $3.6 \times 10^4$  cps であり、粘度低下が小さかった。

【0058】実施例2

スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンの添加量を実施例1の1/10の0.03g（モノマーに対する割合0.01%）としたほかは実施例1を繰り返した。ラスコ器皿および攪拌翼にはほとんどスケーリングが認められなかった。得られた高吸水性樹脂粒子の平均粒径は  $2.25 \mu\text{m}$ 、 $1.05 \mu\text{m}$  以下の微粒子の割合は 7.8%、吸水能は、純水が  $9.10 \text{ g/g}$ 、0.9%食塩水が  $7.3 \text{ g/g}$  であった。成人尿で40倍に膨潤させたゲルの  $50^{\circ}\text{C} \times 10$  時間放置前後の表面抵抗は、加熱前が  $3.2 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>、加熱後が  $8.3 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup> であった。またイオン交換水にて50倍に膨潤させたゲル

の太陽光線8時間照射下における粘度は、照射前が  $7.6 \times 10^4$  cps、照射後が  $2.5 \times 10^4$  cps であった。

【0059】実施例3～6

トリポリリン酸ソーダに代えて、ヘキサメタリン酸ソーダ（実施例3）、ボリリン酸ソーダ（実施例4）、ピロリン酸ソーダ（実施例5）、メタリン酸ソーダ（実施例6）をモノマーに対してそれぞれ0.25%、0.25%、0.35%、0.5%添加したほかは、実施例1を繰り返した。重合に供したラスコ器皿および攪拌翼には、ほとんどスケーリングが認められなかった。得られた粒子の平均粒径、 $1.05 \mu\text{m}$  以下の微粒子の割合、食塩および純水の吸水能、成人尿で40倍に膨潤させたゲルの  $50^{\circ}\text{C} \times 10$  時間放置前後の表面抵抗、イオン交換水にて50倍に膨潤させたゲルの太陽光線8時間照射下における粘度変化は、次の表1の通りであった。

【0060】

【表1】

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	305	303	310	300
微粒子の割合 (%)	3.7	3.5	3.3	3.9
吸水能 (g/g)				
純水	900	900	890	880
0.9%食塩水	72	71	71	72
表面抵抗 (dyne/cm <sup>2</sup> )				
加熱前	$2.7 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	$3.2 \times 10^4$
加熱後	$8.0 \times 10^4$	$7.4 \times 10^4$	$8.2 \times 10^4$	$7.7 \times 10^4$
粘度 (cps)				
照射前	$8.1 \times 10^4$	$7.5 \times 10^4$	$9.0 \times 10^4$	$7.5 \times 10^4$
照射後	$2.6 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$

【0061】比較例1

スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンの添加量を省略し、かつトリポリリン酸ソーダの添加を省略したほかは、実施例1を繰り返した。結果を表2に示す。

【0062】比較例2

スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンに代えてヒドロキシエチルセルロース0.3gを添加し、かつトリポリリン酸ソーダの添加を省略したほかは、実施例1を繰り返した。この際、ラスコ器皿および攪拌翼に若干のスケーリングが認められた。結果を表2に示す。

【0063】比較例3

ヒドロキシエチルセルロースの添加量を1.5gにしたほかは比較例2を繰り返したところ、比較例2とほぼ同様の性質を有する高吸水性樹脂粒子が得られたが、ラスコ器皿および攪拌翼へのスケーリングが顕著であった。

【0064】比較例4～5

スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンに代えてポリacrylic acidナトリウム0.3g（比較例4）またはカルボキシメチルセルロース0.3g（比較例5）を添加し、かつトリポリリン酸ソーダの添加を省略したほかは、実施例1を繰り返した。結果を表2に示す。

【0065】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例4	比較例5
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	173	184	179	175
微粒子の割合 (%)	17.7	16.3	17.3	17.5
吸水能 (g/g)				
純水	920	920	930	920
0.9%食塩水	73	73	73	74

表面抵抗(dyne/cm <sup>2</sup> )	
加熱前	2.0×10 <sup>4</sup>
加熱後	1.1×10 <sup>2</sup>
粘度(cps)	
照射前	1.5×10 <sup>4</sup>
照射後	7
10	10
9	

## 【0066】

【発明の効果】本発明においては、水溶性不飽和モノマーの水溶液の逆相懸濁重合を、 $\beta=1$ 、3-アルカン類（またはこれと油溶性界面活性剤）の共存下に行なうように工夫したため、重合に際して反応器や搅拌翼へのスケーリングを起こしがたく、また微粒子の生成が抑制され、取り扱いやすい粒度の平均粒径（200～350μm程度）を有すると共に、粒度分布のシャープな高吸水性樹脂を安定して得ることができる。

【0067】従って、目的粒度のものの収率が高くなつて生産性が向上する上、デカントーション、ろ過、乾燥などの諸工程も円滑に行なうことができ、取り扱い時の粉

塵の発生も少なく、作業性が良好となる。また得られた粒子は、水や体液と接触したときにマカロ現象を起こさず、また不織布など目の荒い材料と組み合わせて用いても濡れなどのトラブルを生ずることもない。

【0068】加えて、上記の逆相懸濁重合時に水溶性リシン酸系化合物を共存させるようにしているため、得られた高吸水性樹脂の熱や光に対する安定性が一段と改善されている。従って、これをたとえば瓶やむつに使用したときは、暖かい体液を吸収しても長時間可溶化が抑制されるので横漏れが防止され、また土壤に混合したときは、日光の照射によっても可溶化が防止されるので濁出が防止される。